



ATTN: BOX MISSING PARTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Hidenori YAMANAKA, Osamu KOMIYAMA, Shigeo FUJII, Mitsuru KAWAZOE and Takashi MIKAMI

Serial No.: 09/317,986

Filed: May 25, 1999

For: MELT-BLOWN, NON-WOVEN FABRIC OF POLYARYLENE SULFIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME


SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is one (1) certified copy of the priority document on which a claim to priority is made under 35 USC 119. The Office is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

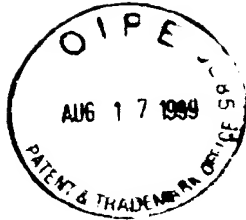
Respectfully submitted,


Waddell A. Biggart
Registration No. 24,864

SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3202
Tel: (202) 293-7060
WAB:rtw

Date: August 17, 1999

No: 10-145921 (Japanese)



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 8 年 5 月 2 7 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 1 4 5 9 2 1 号

出 願 人

Applicant (s):

東燃化学株式会社

1 9 9 9 年 5 月 2 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴 佐 山 建 志

出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 3 5 0 3 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 TC-0224

【提出日】 平成10年 5月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D04H 3/00

【発明の名称】 ポリアリールスルフィド製メルトブロー不織布及びその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市有秋台西 2 - 6 - 1 - 401

 【氏名】 山中 秀徳

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市有秋台西 2 - 6 - 1 - 101

 【氏名】 小味山 治

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県川越市上戸新町 15 - 2

 【氏名】 藤井 茂夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県相模原市相原 3 - 7 - 7

 【氏名】 川副 満

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都杉並区久我山 3 - 24 - 9 - 201

 【氏名】 見上 隆志

【特許出願人】

 【識別番号】 000221627

 【氏名又は名称】 東燃化学株式会社

 【代表者】 横倉 義

【代理人】

 【識別番号】 100080012

【弁理士】

【フリガナ】 効シ キツマ

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9712737

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド製メルトブロー不織布及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非ニュートン係数が1.05～1.20であるポリアリーレンスルフィドを原料とすることを特徴とするメルトブロー不織布。

【請求項2】 請求項1に記載のメルトブロー不織布において、前記ポリアリーレンスルフィドは分岐構造が導入されていることを特徴とするメルトブロー不織布。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のメルトブロー不織布において、前記ポリアリーレンスルフィドが架橋処理されていることを特徴とするメルトブロー不織布。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のメルトブロー不織布において、不織布を形成するポリアリーレンスルフィド繊維の平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするメルトブロー不織布。

【請求項5】 1.05～1.20の非ニュートン係数であるポリアリーレンスルフィドを原料して製造された $10\mu\text{m}$ 以下の平均繊維径を有するポリアリーレンスルフィド繊維からなるメルトブロー不織布の製造方法において、(a) 非ニュートン係数が1.05～1.20であるポリアリーレンスルフィドを熔融混練し、(b) 300～360℃に設定したノズルから吐出するとともに300～360℃の高温気体により延伸することにより微細繊維化し、(c) 得られた繊維を捕集部に集積することを特徴とする方法。

【請求項6】 請求項5に記載のメルトブロー不織布の製造方法において、アルカリ金属スルフィドと、ジハロ芳香族化合物と、1分子中に3つ以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物とを反応させて前記ポリアリーレンスルフィドを製造することを特徴とする方法。

【請求項7】 請求項6に記載のメルトブロー不織布の製造方法において、前記ポリハロ芳香族化合物の添加量は、アルカリ金属スルフィドを100モル%として0.001～0.6モル%であることを特徴とする方法。

【請求項 8】 請求項 5～7 のいずれかに記載のメルトブロー不織布の製造方法において、原料のポリアリーレンスルフィドに対して熱酸化架橋処理を行うことを特徴とする方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載のメルトブロー不織布の製造方法において、前記熱酸化架橋処理を 160 ～ 260 ℃、1 ～ 120 時間の条件で行うことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的性質等に優れた極細のポリアリーレンスルフィド繊維からなるメルトブロー不織布及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年エレクトロニクス技術の発展により、電池やコンデンサーはメモリーバックアップ電源等各種の電気機器に使用されるようになっただけでなく、自動車のエンジンルーム内部や各種産業機器等の幅広い分野にも使用されるようになった。その上これらの機器の使用環境が高温・高湿度である場合が多くなってきている。そこでこのような厳しい使用環境に耐えうるように電池構成材料（電池ケース、ガスケット、セパレータ等）の耐熱性向上がはかられている。

【0003】

なかでもセパレータは電池の小型化に大いに寄与するので、強度のみならず耐熱性及び耐薬品性にも優れていることが要求されている。従来からかかる要求を満たす樹脂としてポリプロピレンが広く使用されている。不織布の製造方法には、乾式法、湿式法、スパンボンド法、メルトブロー法など種々の方法がある。特にメルトブロー不織布の場合、極細繊維からなるため、電池セパレータ用に多用されている。しかしながら、ポリプロピレン不織布は用途によっては十分な耐熱性、耐薬品性、難燃性等を有していないという問題がある。その上、最近の電池の高容量化に伴うセパレータの薄化によって、電解液の保持力が不足することもある。

【0004】

このような従来の不織布の問題点を解消するものとして、融点が高く、耐熱性、耐薬品性、難燃性に優れたポリアリーレンスルフィド(PAS)の不織布を使用することが提案されている。例えば特開昭63-315655号は、平均繊維度が0.5デニール以下の繊維からなり、繊維の一部が少なくとも融着もしくは交絡している不織布で、目付変動率が7%以下であることを特徴とするポリフェニレンサルファイドメルトブロー不織布において、ポリフェニレンサルファイドポリマーをメルトブローして紡出繊維化するに際し、重量平均分子量が2~7万のポリフェニレンサルファイドポリマーを用いることを開示している。しかしながら、この不織布は、十分な強度を得るために、ポリアリーレンスルフィドとして重量平均分子量が2万以上のものを使用しており、その結果メルトブロー不織布の繊維の平均繊維径が大きくなるという問題があった。

【0005】

また極細化されたポリアリーレンスルフィド繊維の不織布を得る方法として、特開平1-229855号は、実質的に線状高分子体であるポリフェニレンスルフィドからなる繊維径0.1~8.0 μm の不織布を開示している。しかしながら、メルトブロー法では繊維径を細くするためにダイ温度を高温にして樹脂の熔融粘度を下げなければ微細繊維が得られない。このような高温下では樹脂の酸化劣化、架橋による増粘や、分解ポリマーの滞積によってダイ内での樹脂流動の不均一化や目詰まりが問題になる。本発明者らの検討では、特開平1-229855号に記載のように実質的に線状のPASを使用した場合には、ダイ内の熔融不均一状態を招きやすく、同一の重量分子量を有するPASで比較した場合、線状PASを用いて得られる繊維径が不均一になるとともに、長時間の運転においてダイの目詰まりを起こしやすく、安定して不織布を得るのが困難になることが判明した。

【0006】

したがって本発明の目的は、極細なポリアリーレンスルフィド繊維からなるメルトブロー不織布、及びそれを安定的に製造する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、非ニュートン係数が特定の範囲にある実質的に非線状のポリアリーレンスルフィドを原料として用いて得られるポリアリーレンスルフィド繊維からなるメルトブロー不織布は平均繊維径が極細化されていることを発見し、本発明に想到した。

【0008】

すなわち本発明のメルトブロー不織布は、非ニュートン係数が1.05～1.20であるポリアリーレンスルフィドを原料とすることを特徴とする。

【0009】

また本発明のメルトブロー不織布の製造方法は、(a) 非ニュートン係数が1.05～1.20であるポリアリーレンスルフィドを熔融混練し、(b) 300～360℃に設定したノズルから吐出するとともに300～360℃の高温気体により延伸することにより微細繊維化し、(c) 得られた繊維を捕集部に集積することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明を以下詳細に説明する。

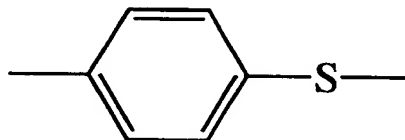
【0011】

[1] メルトブロー不織布の原料

(A) ポリアリーレンスルフィド (PAS)

PASは、その骨格の繰り返し単位の70モル%以上、好ましくは90%以上が下記一般式：

【化1】

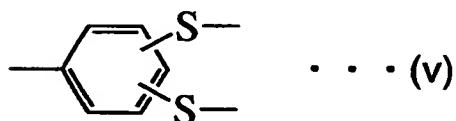
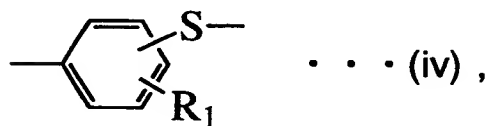
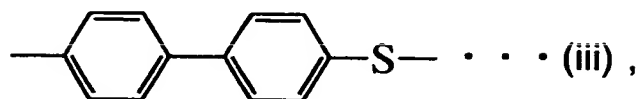
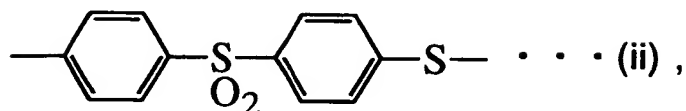
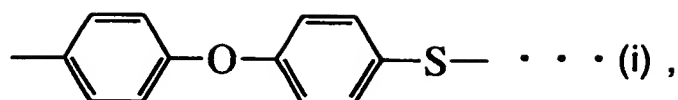


により表されるアリーレンスルフィド単位からなるホモポリマー又はコポリマーである。

【0012】

上記繰り返し単位は、30モル%以下の範囲で下記一般式：

【化 2】



(ただし R_1 はアルキル基、ニトロ基、フェニル基又はアルコキシル基である。
)により表される少なくとも1種の繰り返し単位で置換されていても良い。

【0013】

本発明のPASは実質的に非線状(分岐状)であることを特徴とする。非線状(分岐状)の度合いは非ニュートン係数(N)により表すことができ、本発明のPASは1.05~1.20の範囲内の非ニュートン係数を有することが必要である。非ニュートン係数(N)はPAS溶融樹脂のせん断速度とせん断応力との下記式(1)：

$$\ln(\text{SR}) = \ln(K) + N \cdot \ln(\text{SS}) \cdots (1)$$

(ただし、SRはせん断速度(単位：1/s)であり、SSはせん断応力(単位：dyn/cm²)であり、Kは定数である。)中の指数項である。Nの値が1に近いほどPASは線状であり、大きいほど分岐構造又は架橋が多い。

【0014】

実質的に非線状なPASは①分岐構造の導入、又は②架橋法により製造することができる。

【0015】

(1) 分岐構造を導入する方法

アルカリ金属スルフィドとジハロ芳香族化合物の混合物に、3つ以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物を添加し、重合反応を行うと、PASに分岐構造を導入することができる。

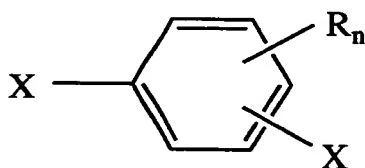
【0016】

アルカリ金属スルフィドとしては、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム等が挙げられる。またアルカリ金属スルフィドに対応するアルカリ金属水硫化物、及びアルカリ金属水和物を、アルカリ金属水酸化物で中和したものを用いることもできる。これらの中では硫化ナトリウムが安価であり、好ましい。

【0017】

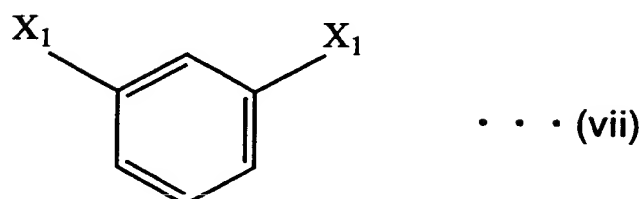
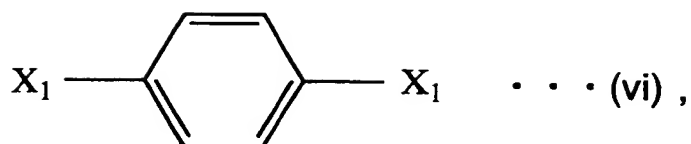
ジハロ芳香族化合物は、下記一般式：

【化3】



(ただし、Xはハロゲン原子を表し、Rは炭素原子1～3個のアルキル基又はアルコキシル基を表し、nは0～3の整数を表す。)により表される。ジハロ芳香族化合物の好ましい例としては、例えば

【化4】



(ただし、X₁ はハロゲン原子を表す。) で表されるジハロベンゼン又はそれらの混合物が挙げられるが、特にp-ジクロロベンゼン(vi)が好ましい。混合物の場合、パラ体の割合が85モル%以上であるのが好ましい。

【0018】

1分子に3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物としては、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、1,3-ジクロロ-5-ブロモベンゼン、2,4,6-トリクロロベンゼン、1,2,3,5-テトラブロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロ-2,4,6-トリメチルベンゼン、2,2',4,4'-テトラクロロビフェニル、2,2',6,6'-テトラブロモ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、1,2,3,4-テトラクロロナフタレン、1,2,4-トリブロモ-6-メチルナフタレン等、及びそれらの混合物が挙げられ、中でも1,2,4-トリクロロベンゼン又は1,3,5-トリクロロベンゼンが好ましい。

【0019】

ポリハロ芳香族化合物の添加量により、PASの分岐度を調節することができる。アルカリ金属スルフィド(硫黄原子)を100モル%として、ポリハロ芳香族化合物の添加量は0.001～0.6モル%であるのが好ましく、0.01～0.3モル%がより好ましい。ポリハロ芳香族化合物の添加量を0.001～0.6モル%の範囲にすると、PASの非ニュートン係数を1.05～1.20の範囲内に収めることができる。

【0020】

PASの重合反応は極性溶媒中で行う。極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロ

リドン（NMP）、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、スルホラン等のスルホン系溶媒が好ましい。またPASの重合度を調節するために、カルボン酸やスルホン酸等のアルカリ金属塩や水酸化アルカリ等を添加するのが好ましい。

【0021】

重合反応は、不活性ガスの雰囲気下、180～300℃の温度で2～10時間行うのが好ましい。重合反応終了後、生成した重合体を濾別し、脱イオンした温水で十分に洗浄し、乾燥することにより、分岐状PASを得ることができる。

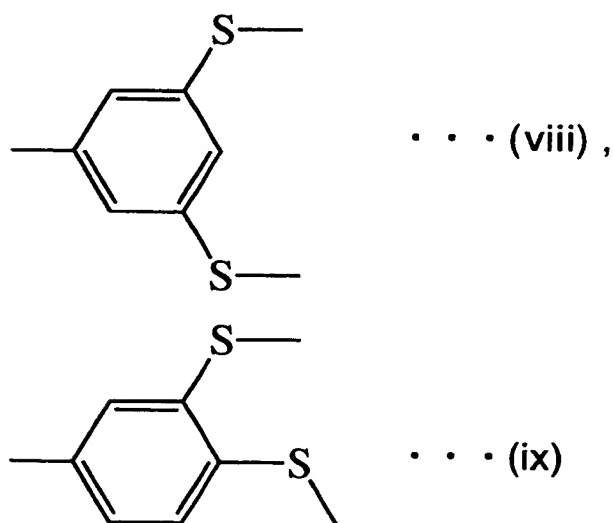
【0022】

ポリハロ芳香族化合物の重合反応系内への添加方法は特に限定されない。例えば、アルカリ金属スルフィド及びジハロ芳香族化合物と同時に添加しても良いし、あるいは反応途中の任意の時点でポリハロ芳香族化合物を有機溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解させて、高圧ポンプで反応機内に圧入しても良い。

【0023】

ポリハロ芳香族化合物を添加することにより得られるPASは、

【化5】



等のような、1分子中に3つ以上の硫黄を有する分岐状繰返し単位0.001～0.6モル%（ジハロ芳香族化合物単位100モル%当たり）を含有するために、実質

的に非線状である。

【0024】

(2) 架橋法

アルカリ金属スルフィドとジハロ芳香族化合物とを反応させてPASを製造した後、熱酸化架橋処理を行ってPASを架橋させる。

【0025】

アルカリ金属スルフィド、ジハロ芳香族化合物及びそれらを用いたPASの重合反応は、「(1) 分岐構造を導入する方法」の欄で説明したのと同じで良い。なおポリハロ芳香族化合物を添加した上に熱酸化架橋処理を行っても良い。

【0026】

熱酸化架橋処理は空気又は酸素と不活性ガス（アルゴンや二酸化炭素等）との混合ガス等の酸素含有雰囲気下で行う。混合ガスの場合、酸素の濃度は0.5～50体積％が好ましく、10～25体積％がより好ましい。酸素の濃度が50体積％を超えるとラジカル発生量が多すぎ、熔融時の増粘が著しくなり、さらに色相が暗色化する。また酸素濃度が0.5体積％未満であると、熱酸化架橋速度が遅くなる。

【0027】

熱酸化架橋温度は160～260℃が好ましく、180～230℃がより好ましい。160℃未満であると熱酸化架橋に要する時間が長くなり不経済である。また260℃を超えると、PAS鎖の分解等が発生する。熱酸化架橋処理の時間は1～120時間が好ましく、3～100時間がより好ましい。熱酸化架橋処理の時間を調節することにより、架橋の割合を任意に調節することができる。

【0028】

熱酸化架橋処理を行うための装置は特に限定されず、公知の装置を使用することができる。熱酸化架橋処理用装置及びそれを用いた方法としては、強制加熱空気循環式乾燥機を使用する方法（米国特許第3,354,129号）、2重螺旋型攪拌翼を有する容器固定型加熱混合装置（米国特許第3,717,620号）、流動層を使用する方法（米国特許第3,793,256号）、内部に攪拌機を有するジャケット付き流動層反応器を使用する方法（特公昭62-177027号）、スクリュウ混合型加熱装置、高速回転羽根混合型加熱装置等を使用する方法（特開平7-242746号）等が挙げら

れる。

【0029】

上記装置の他に、PASの熱酸化架橋処理を行う装置として、図1に示すようなスクリュ混合式加熱装置1を使用するのが好ましい。スクリュ混合式加熱装置1の逆円錐形槽10の外周は熱媒ジャケット11に覆われており、内部にスクリュ12を有する。熱媒ジャケット11には熱媒循環系11aが取り付けられている。

【0030】

逆円錐形槽10の上部蓋10aにはPASの投入口13及び駆動モーター14が取り付けられており、駆動モーター14の軸14aに固定されたリンク15の先端部はスクリュ12の上端部に回転自在に連結している。スクリュ12の下端部も逆円錐形槽10の底部に固定された軸10bにユニバーサルジョイントを介して回転自在に連結しているので、駆動モーター14の回転によりスクリュ12は矢印で示すように逆円錐形槽10の内壁に沿って公転運動しながら回転する。

【0031】

装置1は酸素含有ガス導入ライン16及びガス排気部（バグフィルター）17を備えており、熱酸化架橋処理に必要な酸素を常時供給している。装置1は温度計18を備えており、槽内の温度を任意に設定することができる。熱酸化架橋処理したPASは生成物取出し口19より取り出す。

【0032】

(B) PASの特性

このようにして得られたPASは、上記の通り、1.05～1.20の非ニュートン係数を有する。

【0033】

PASに必要な応じて熱安定剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、発泡剤、核剤等の添加剤や、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を適量添加しても良い。これらの添加物は、分散度を高めるために、一軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサー、混練ロール、グラベンダー、プラストグラフ等の混練機を用いて280～340℃、好ましくは280～320℃で加熱溶融して混練するのが好ましい。

【0034】

[2] メルトブロー不織布の製造方法

メルトブロー不織布の製造に使用する好ましい装置を図2に示す。メルトブロー不織布成形装置は、押出機21と、押出機21にPASを供給するホッパー23と、押出機21の先端に設けられたダイ22と、高温空気、スチーム等の高温気体の輸送管24によりダイ22と接続している気体供給装置25（一方のみ示してある。）と、気体ヒータ26と、ダイ22の先端から所定の位置に設けられたコレクターロール27とを有する。

【0035】

図3はダイ22の断面を示す。ダイ22は上部ダイプレート41と、下部ダイプレート42と、上部気体プレート43と、下部気体プレート44とからなる。これらの部品を組み合わせることにより、ノズル30と、気体噴出用のスリット31、32と、スリット31、32に連通した上部気体チャンバー45及び下部気体チャンバー46とが形成される。ノズル30は、後端部、中間部及び先端部とからなり、後端部にはPASの導入口47が接続し、中間部は樹脂チャンバー48となっている。また上部気体チャンバー45及び下部気体チャンバー46には、それぞれ高温気体輸送管24、24が接続している。なお上部ダイプレート41及び下部ダイプレート42の中には、ノズル30を所定の温度に保持するためのヒータ33、34が埋設されている。

【0036】

このような構造のメルトブロー不織布成形装置において、PASはホッパー23から押出機21に供給され、熔融混練された後、導入口47を経てダイ22の樹脂チャンバー48に流入し、ノズル30から吐出される。このときスリット31、32から高速で噴射される高温気体により、吐出された熔融状態のPASは極細繊維化される。形成された極細繊維群28は、回転するコレクターロール27などの捕集面上に集積され、不織布29を形成する。

【0037】

このような製造方法において、PASの熔融紡糸温度はPASの融点より15～75℃ほど高い温度にするのが好ましい。具体的には熔融紡糸温度を300～360℃にするのが好ましい。300℃未満ではPASの融点に近いと、未溶解部分を含

むので、溶融粘度ムラを生じ、微細繊維化に必要な溶融粘度を下げる事ができず、繊維径が太くなったり、不均一になる。また360℃を超えると、ダイ内、特に滞留部分での過度の酸化劣化又は架橋による増粘を生じ、紡糸の安定化を図ることができず、平均繊維径が10 μ m以下のPAS繊維を得るのが困難である。

【0038】

ダイ22に関しては、ノズル30の内径は0.1～1.0mm、特に0.2～0.8mmであるのが好ましい。またノズル30は300～360℃の温度に保持しておくのが好ましい。ノズルの温度が300℃未満では、PASがノズルから吐出した直後に、迅速に固化してしまうため、十分な延伸（結晶化）が進展せず、得られる不織布の耐熱性（熱収縮率）が低い。一方360℃を超えると、単繊維どうしが広い範囲で融着して、繊維径のバラツキが生じやすくなるため好ましくない。

【0039】

ノズル30からのPASの吐出量は、ノズル1個当たり0.1～1.5g/分、特に0.2～1.0g/分が好ましい。

【0040】

スリットから噴射される高温気体の温度は、300～360℃が好ましい。高温気体の温度が300℃未満では、PASがノズル30から出た直後に固化してしまうため、十分な延伸（結晶化）が進展せず、得られる不織布の耐熱性（熱収縮率）が低い。一方360℃を超えると、単繊維どうしが広い範囲で融着して、繊維径のバラツキが生じやすくなる。

【0041】

高温気体の噴射量は、1kg/hrのPASに対して30～100Nm³/hr、特に40～70Nm³/hrであるのが好ましい。高温気体の噴射量が少ないと、形成される繊維の引張強度が低下するため好ましくない。また噴出圧力は0.2～1.0kgf/cm²Gであるのが好ましい。

【0042】

またPASの吐出を安定させるために、押出機のホッパー23に窒素ガス等の不活性ガスを導入して酸素を遮断し、溶融押出工程での増粘や酸化架橋の進行を防ぐのが好ましい。

【0043】

形成されたPASの極細繊維は、交絡しながらコレクターロール27で連続的に捕集される。なおダイ22とコレクターロール27との距離は5～100 cm、特に20～50cmであるのが好ましい。ダイ22とコレクターロール27との距離が100 cmを超えると、繊維の流れが乱れてしまうとともに、堆積時に繊維が完全に固化して、繊維どうしが十分交絡した不織布を得るのが困難となる。また5 cm未満であると繊維どうしの融着が多すぎる。

【0044】

得られたメルトブロー不織布に対して、加熱ロールによる熱セット、カレンダー処理、アニーリング、赤外線照射、誘導加熱等の後処理を施しても良い。

【0045】

[3] メルトブロー不織布の物性

PASからなる本発明のメルトブロー不織布の物性は、①平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であり、②目付け重量が $5\sim 500\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $10\sim 300\text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $20\sim 100\text{ g/m}^2$ である。なお平均繊維径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合、メルトブローの紡糸過程で繊維の秩序ある着地及び積層が阻害され、切断した繊維がフライとなって空中に飛散し、均質な不織布を形成できないことがある。

【0046】

【実施例】

本発明を以下の実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0047】

合成例1ポリアリーレンスルフィド(PAS-1)の製造

電磁誘導式攪拌機を備えたオートクレーブ(容量150 リットル)に、N-メチルピロリドン45.0kg及びフレーク状硫化ナトリウム15.4kg(Na_2S 含有量:60.81重量%、120.0 モル)を仕込み、窒素雰囲気下で209℃まで昇温し、生成した留出液3.81kgを留去した。オートクレーブを閉めて180℃まで冷却させた後、p-ジ

クロロベンゼン (p-DCB) 17.70kg (120.4 モル、 Na_2S / p-DCB (モル比) = 0.980) と、1,3,5-トリクロロベンゼン 32.42g (0.179 モル、対硫化ナトリウム 0.15モル%) とを添加し、250 °C に昇温し、攪拌しながら 2 時間重合反応を行った。

【0048】

重合反応終了後、反応系内の温度が 180 °C に冷却した時点で重合スラリーを濾過した。濾過したスラリーを減圧下でフラッシュして N-メチルピロリドンを除去した後、120 リットルの温水で 7 回洗浄した。これを 120 °C で 12 時間加熱乾燥して、分岐構造を有するポリアリーレンスルフィド (PAS-1) を得た。

【0049】

合成例 2ポリアリーレンスルフィド (PAS-2) の製造

p-ジクロロベンゼンの添加量を 17.52 kg (119.2 モル、 Na_2S / p-DCB (モル比) = 0.990)、1,3,5-トリクロロベンゼンの添加量を 16.21g (0.089 モル、対硫化ナトリウム 0.074 モル%) とした以外は合成例 1 と同様にして、分岐構造を有するポリアリーレンスルフィド (PAS-2) を得た。

【0050】

比較合成例 1ポリアリーレンスルフィド (PAS-3) の製造

p-ジクロロベンゼンの添加量を 17.35kg (118.0 モル、 Na_2S / p-DCB (モル比) = 1.000) とし、1,3,5-トリクロロベンゼンを添加しなかった以外は合成例 1 と同様にして、線状構造を有するポリアリーレンスルフィド (PAS-3) を得た。

【0051】

比較合成例 2ポリアリーレンスルフィド (PAS-4) の製造

p-ジクロロベンゼンの添加量を 18.07kg (122.9 モル、 Na_2S / p-DCB (モル比) = 0.960) とした以外は比較合成例 1 と同様にして、線状構造を有するポリアリーレンスルフィド (PAS-4) を得た。

【0052】

合成例 3

ポリアリーレンスルフィド (PAS-5) の製造

比較合成例 1 で得たポリアリーレンスルフィド (PAS-3) 10kg を、熱風循環式オーブンに仕込んで、230℃ で 4 時間熱酸化架橋処理し、ポリアリーレンスルフィド (PAS-5) を得た。

【0053】

合成例 4

ポリアリーレンスルフィド (PAS-6) の製造

比較合成例 2 で得たポリアリーレンスルフィド (PAS-4) 10kg を、熱風循環式オーブンに仕込んで、230℃ で 100 時間熱酸化架橋処理し、ポリアリーレンスルフィド (PAS-6) を得た。

【0054】

比較合成例 3

ポリアリーレンスルフィド (PAS-7) の製造

比較合成例 2 で得たポリアリーレンスルフィド (PAS-4) 10kg を、熱風循環式オーブンに仕込んで、230℃ で 150 時間熱酸化架橋処理し、ポリアリーレンスルフィド (PAS-7) を得た。

【0055】

各原料 PAS-1 ～ PAS-7 の非ニュートン係数 (N) 及び溶融粘度 (V_6) を後述の方法により測定した結果を表 1 に示す。

【0056】

実施例 1

合成例 1 で得られたポリアリーレンスルフィド (PAS-1) を図 1 に示すメルトブロー不織布成形装置の二軸押出機に投入して溶融混練後、内径 0.4 mm のノズルが 0.8 mm のセンターピッチ間隔で一行に 300 個並んだダイに供給し、ノズルの温度を 330℃ にし、ノズル 1 個当たり 0.5 g/分の吐出量で、高速空気流 (温度 350℃、圧力 1.0 kgf/cm² G) 中に、高速空気/樹脂量 = 50/1 の割合で吐出し、ポリアリーレンスルフィドの微細繊維を形成した。得られる不織布の目付けが 50

g/m^2 となるように、ダイから50cm離れたコレクターロールの回転速度を調節し、形成した微細繊維を連続的に捕集し、メルトブロー不織布を得た。

【0057】

得られたメルトブロー不織布に対して以下の方法により不織布を形成するPAS繊維の平均繊維径を測定し、さらに製造工程の調子（安定性）を下記基準で評価した。結果を表1に示す。

【0058】

(1) 非ニュートン係数(N)：キャピログラフ（東洋精機製作所（株）製、IB型）を用いて、300℃、 $L/D=40$ の条件でPASのせん断速度とせん断応力との関係を求め、下記式(1)により計算した。

$$\ln(SR) = \ln(K) + N \cdot \ln(SS) \quad \dots (1)$$

（ただし、SR（単位：1/s）はせん断速度であり、SS（単位： dyn/cm^2 ）はせん断応力であり、Kは定数である。）

【0059】

(2) 熔融粘度(V_6)：フローテスター（島津製作所（株）製、CFT-500C）を用い、ポリアリーレンスルフィドを300℃、荷重 20kgf/cm^2 、 $L/D=10$ の条件下で6分間保持した後、測定した。

【0060】

(3) 平均繊維径：試験片の任意の10箇所を選択し、1箇所につき1枚、電子顕微鏡で倍率を2000倍として写真を撮影した。各写真につき任意の10本、合計100本の繊維の直径を測定し、その平均値を計算した。

【0061】

(4) 工程調子

製造工程の安定性を下記基準で評価した。

○：ノズルの目詰まりがなく、目付けが均一であった（目視）、

△：ノズルが目詰まり気味で、目付けも均一ではなかった（目視）。

【0062】

実施例 2～4

ポリアリーレンスルフィドとして、合成例2～4で得られたPAS-2、PAS-5 及

びPAS-6 をそれぞれ使用した以外は実施例 1 と同様にしてメルトブロー不織布を製造し、不織布を形成するPAS繊維の平均繊維径、並びに製造工程の調子を測定した。結果を表 1 に示す。

【0063】

比較例 1～3

ポリアリーレンスルフィドとして、比較合成例 1～3 で得られたPAS-3、PAS-4 及びPAS-7 をそれぞれ使用した以外は実施例 1 と同様にしてメルトブロー不織布を製造し、不織布を形成するPAS繊維の平均繊維径、並びに製造工程の調子を測定した。結果を表 1 に示す。

【0064】

表 1

例No.	樹脂	原料PAS		不織布を形成するPAS	
		溶融粘度 V_6 (poise)	非ニュー トン係数	繊維の平均繊維径 (μm)	工程 調子
実施例 1	PAS-1	300	1.13	7.5	○
実施例 2	PAS-2	295	1.09	8.1	○
実施例 3	PAS-5	400	1.19	9.5	○
実施例 4	PAS-6	320	1.06	5.7	○
比較例 1	PAS-3	310	1.02	15.0	△
比較例 2	PAS-4	80	1.00	13.1	△
比較例 3	PAS-7	450	1.22	17.3	△

【0065】

表 1 から明らかなように、分岐構造あるいは架橋構造を本発明の範囲内で有するポリアリーレンスルフィド原料からなる実施例 1～4 のメルトブロー不織布は繊維径が極細で、かつ製造工程の調子も良好であった。これに対して、分岐状ポリアリーレンスルフィドを使用していない比較例 1 及び 2 のメルトブロー不織布は平均繊維径が大きく、かつ製造工程の調子が良くなかった。さらに熱酸化架橋処理が進みすぎたポリアリーレンスルフィドからなるメルトブロー不織布（比較

例 3) も平均繊維径が大きく、また製造工程の調子も良くなかった。

【0066】

【発明の効果】

以上詳述したように、非ニュートン係数が1.05~1.20の分岐構造あるいは架橋構造を有するポリアリーレンスルフィドを原料として得られる本発明のメルトブロー不織布は、繊維径が極細であり、かつスムーズな製造が可能であり、電池のセパレーター、液体フィルター、気体フィルター等に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 熱酸化架橋処理によりポリアリーレンスルフィドを分岐させるためのスクリュウ混合式加熱装置を示す概略図である。

【図2】 ポリアリーレンスルフィドからメルトブロー不織布を製造する装置の一例を示す概略図である。

【図3】 図2に示す装置のダイの縦断面図である。

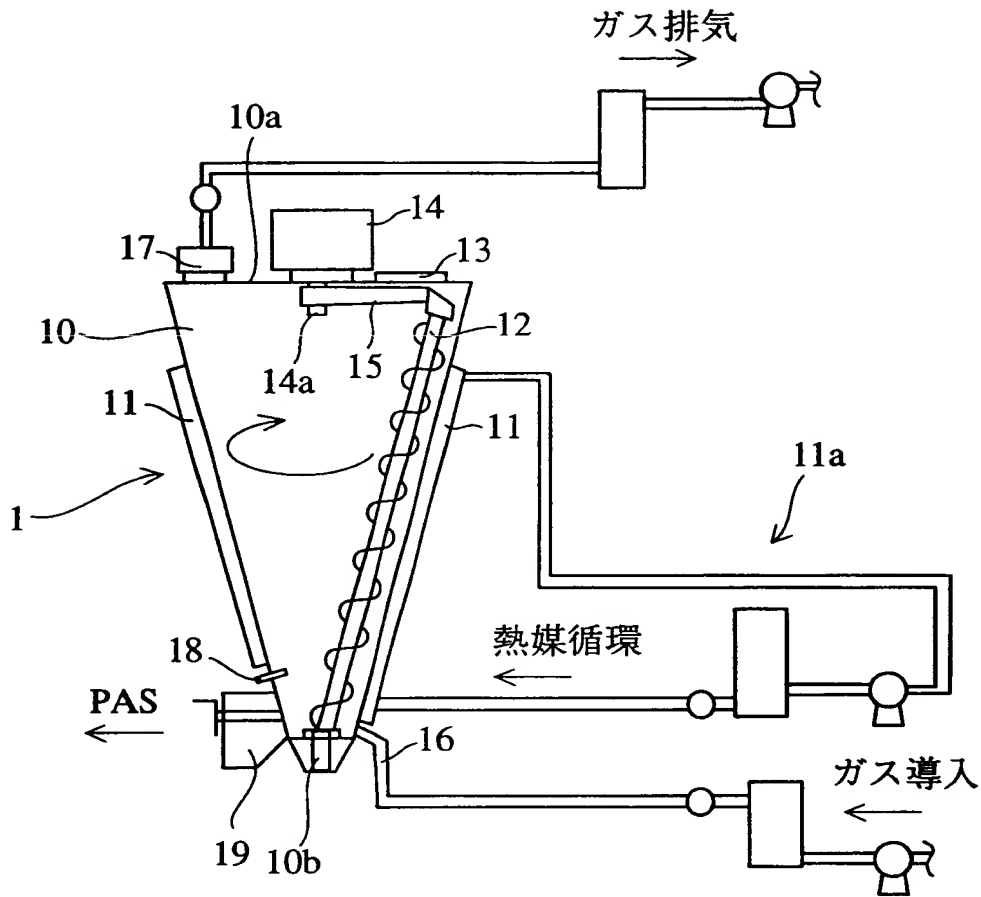
【符号の説明】

- 1・・・スクリュウ混合式加熱装置
- 10・・・逆円錐形槽
 - 10a・・・上部蓋
 - 10b・・・軸
- 11・・・熱媒ジャケット
 - 11a・・・熱媒循環系
- 12・・・スクリュウ
- 13・・・投入口
- 14・・・駆動モーター
 - 14a・・・軸
- 15・・・リンク
- 16・・・ガス導入ライン
- 17・・・ガス排気部（バグフィルター）
- 18・・・温度計

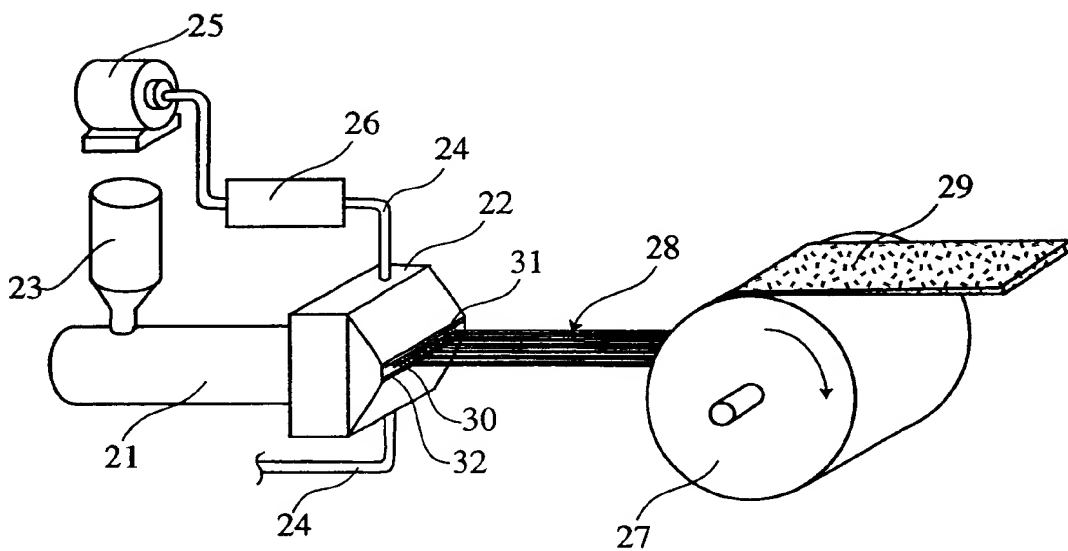
- 19 . . . 生成物取出し口
- 21 . . . 押出機
- 22 . . . ダイ
- 23 . . . ホッパー
- 24 . . . 高温気体輸送管
- 25 . . . 気体供給装置
- 26 . . . 気体ヒーター
- 27 . . . コレクターロール
- 28 . . . 繊維群
- 29 . . . メルトブロー不織布
- 30 . . . ノズル
- 31、32 . . . スリット
- 33、34 . . . ヒータ
- 41 . . . 上部ダイプレート
- 42 . . . 下部ダイプレート
- 43 . . . 上部気体プレート
- 44 . . . 下部気体プレート
- 45 . . . 上部気体チャンバー
- 46 . . . 下部気体チャンバー
- 47 . . . 導入口
- 48 . . . 樹脂チャンバー

【書類名】 図面

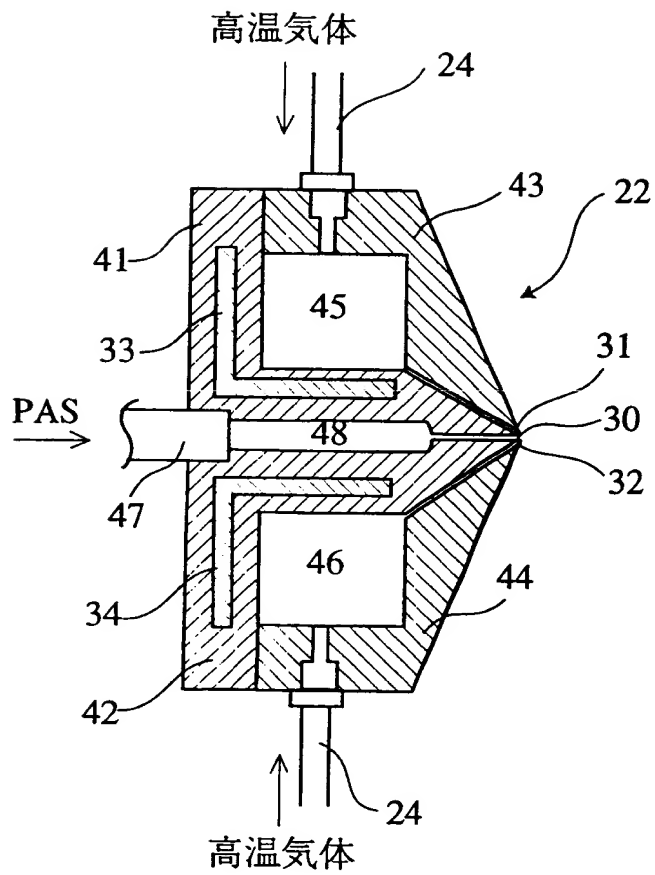
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極細なポリアリーレンスルフィド繊維からなるメルトブロー不織布、及びそれを安定的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 分岐構造の導入又は架橋処理により得た非ニュートン係数が1.05～1.20であるポリアリーレンスルフィドを原料として製造されるメルトブロー不織布である。不織布を形成するポリアリーレンスルフィド繊維の平均繊維径は10 μ m以下である。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000221627

【住所又は居所】 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号

【氏名又は名称】 東燃化学株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100080012

【住所又は居所】 東京都新宿区神楽坂六丁目67番 神楽坂FNビル
5階 高石国際特許事務所

【氏名又は名称】 高石 橘馬

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221627]

1. 変更年月日 1997年 5月 9日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号
氏 名 東燃化学株式会社